

523, 676

PCT/PTO 02 FEB 2005  
(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/018566 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09B 67/22**,  
57/00, C08K 5/3415

[DE/DE]; Johannesallee 13, 65929 Frankfurt am Main  
(DE). **HUNDSDORE, Thomas** [DE/DE]; Kreuzstrasse  
12a, 64331 Weiterstadt (DE). **GANSCHOW, Matthias**  
[DE/DE]; Philippsbergstrasse 21, 65195 Wiesbaden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007025

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Juli 2003 (02.07.2003)

(74) Anwälte: **HÜTTER, Claus** usw.; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 35 573.8 3. August 2002 (03.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65959 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

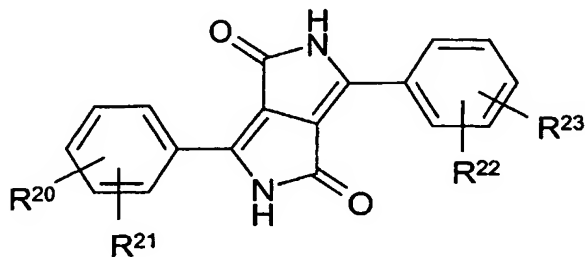
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Joachim**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIGMENT PREPARATIONS BASED ON DIKETOPYRROLOPYRROLE PIGMENTS FOR THE UNDISTORTED  
PIGMENTATION OF PARTIALLY CRYSTALLINE PLASTICS

(54) Bezeichnung: PIGMENTZUBEREITUNGEN AUF BASIS VON DIKETOPYRROLOPYRROLPIGMENTEN ZUM VER-  
ZUGSFREIEN PIGMENTIEREN VON TEILKRISTALLINEN KUNSTSTOFFEN



(V)

(57) Abstract: The invention relates to a pigment preparation, characterised in containing a) at least one diketopyrrolopyrrole pig-  
ment of formula (V) as base pigment and b) at least one pigment-dispersing agent based on sulphonated diketopyrrolopyrrole deriva-  
tives and the use thereof for the undistorted colouration of plastics.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an a) mindestens  
einem Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (V) als Basispigment, und b) mindestens einem Pigmentdispersgator auf Basis von  
sulfonierten Diketopyrrolopyrrolderivaten, sowie ihre Verwendung zum verzugsfreien Einfärben von Kunststoffen.

WO 2004/018566 A1

## Beschreibung

Pigmentzubereitungen auf Basis von Diketopyrrolopyrrolpigmenten zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen

5

Die Erfindung betrifft Pigmentpräparationen auf Basis von Diketopyrrolopyrrolpigmenten mit von Diketopyrrolopyrrol abgeleiteten Pigmentdispergatoren zum Einfärben von hochmolekularem Material, besonders zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen, insbesondere Polyolefinen.

10

Bei der Einfärbung von teilkristallinen Kunststoffen mit organischen Pigmenten treten häufig Störungen im Material auf, die als Verzugerscheinungen bezeichnet werden. Die Pigmentierung großvolumiger Spritzgussteile, insbesondere solcher aus Polyethylen, führt zu Verformungen, Schrumpfungen und Rissbildungen (innere Spannungen), die je nach Anwendungsgebiet die eingefärbten Artikel unbrauchbar machen. Beispielsweise ist bei Flaschenkästen aufgrund von Deformation mit dem Verlust der Stapelbarkeit zu rechnen.

15

Diese Nachteile beziehen sich auf die Mehrzahl organischer Pigmente, während sich die anorganischen Pigmente und eine Minderzahl von organischen Pigmenten neutral verhalten. Es wird angenommen, dass Pigmente bei der Erstarrung der Polymerschmelze als Nukleierungszentren wirken und so zu einem zum Verzug neigenden Polymer führen.

20

Neben Verzugsfreiheit werden bei der Verwendung von Pigmenten zum Färben von Kunststoffen hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie gute Dispergierbarkeit, hohe Farbstärke, reine Farbtöne von hohem Chroma, hohe Temperaturechtheit, gute

25

Ausblutechtheit und gute Licht- und Wetterechtheiten. Wünschenswert ist außerdem, wenn sich die Einsetzbarkeit der Pigmente nicht auf ein System beschränkt, sondern eine möglichst universelle Einsetzbarkeit gegeben ist. So sollen die Pigmente auch für nicht teilkristalline Kunststoffe und auch zum Färben

30

von anderen hochmolekularen organischen Materialien geeignet sein, und beispielsweise auch in Lack- oder Drucksystemen eingesetzt werden können, wo noch andere Anforderungen gestellt werden, wie beispielsweise niedrige Viskosität der Anreibungsformulierungen oder der fertigen Druck- und Lackfarben, gute  
5 Flockungsstabilität, Lösemittel- und Überlackierechtheiten, hoher Glanz, im Falle von Metalllackierungen hohe Transparenz.

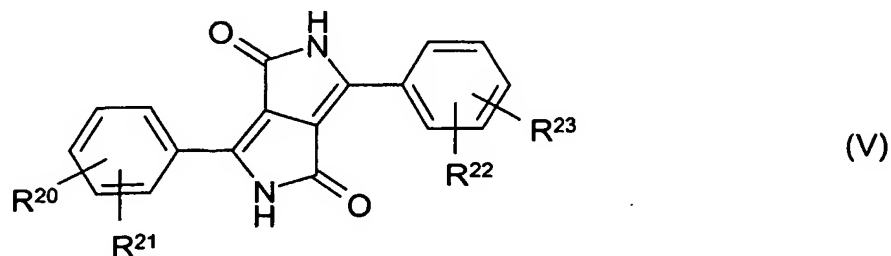
Es sind bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um dem Verzugsproblem entgegenzuwirken. Zu verzugsfreien Pigmenten gelangt man  
10 gemäß US 4 880 472 durch mit Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid beschichtete Pigmente, gemäß EP 0 296 107 durch ethylcelluloseüberzogene Pigmente, gemäß EP 0 466 646 durch mit polaren Polymeren beschichtete Pigmente, gemäß DE 42 14 868 durch ternäre Pigmentzubereitungen aus Basispigment, durch Sulfonsäure- oder Alkalimetallsulfonatgruppen modifiziertes organisches Pigment  
15 und polymerem Ammoniumsalz, gemäß DE 43 13 090 durch organische Pigmente, die einem Niedertemperaturplasma ausgesetzt wurden, gemäß EP 659 840 durch Beschichtung des Pigments mit Phosphatkomplexen und gemäß EP 952 183 durch Einsatz von langkettig substituierten Diketopyrrolopyrrolen.  
20 Die DE 199 58 181 offenbart mit Sulfonamidgruppen substituierte 3,6-bis-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,5-dihydro-pyrrolo(3,4-c)pyrrol-1,4-dione als Pigmentdispergatoren.

Diese Methoden genügen jedoch nicht immer den heutigen Anforderungen an die  
25 oben beschriebenen anwendungstechnischen Eigenschaften. Es bestand die Aufgabe, neue Wege zum verzugsfreien Einfärben von teilkristallinen Kunststoffen mit Diketopyrrolopyrrolpigmenten zu finden.

Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch eine  
30 nachstehend beschriebene neue Pigmentzubereitung gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung ist eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) mindestens einem Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (V) als Basispigment,



5

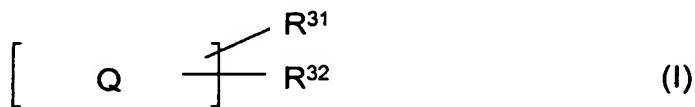
worin

$R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, wie beispielweise Methoxy, Cyano oder Phenyl bedeuten;

10

und

- b) mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (I),



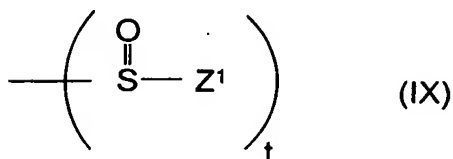
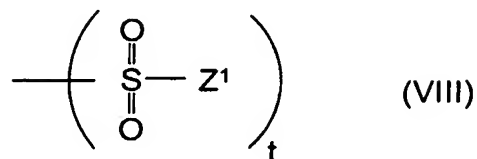
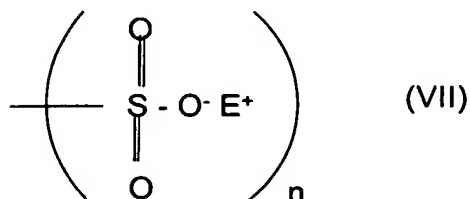
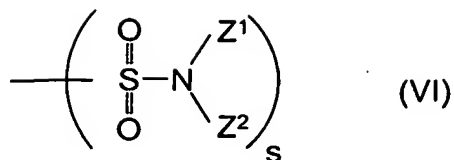
15

worin

$R^{31}$  einen Rest der Formel (VI), (VIII) oder (IX) darstellt,

$R^{32}$  einen Rest der Formel (VII) darstellt,

20 s oder t eine Zahl von 0,1 bis 4,0 darstellen



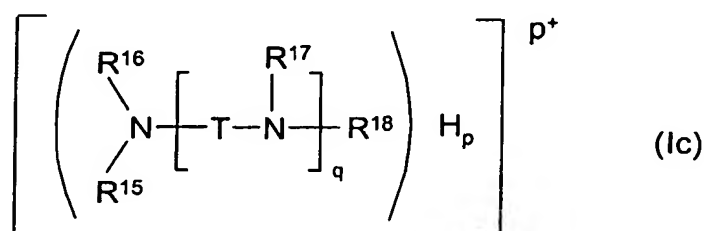
n eine Zahl von 0 bis 2 darstellt, mit der Maßgabe, dass n die Zahl 0 darstellt, wenn R<sup>31</sup> einen Rest der Formel (VIII) oder (IX) darstellt,

5

E<sup>+</sup> H<sup>+</sup> oder das Äquivalent M<sup>m+</sup>/m eines Metallkations M<sup>m+</sup> aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie z.B. Li<sup>1+</sup>, Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>; ein Ammoniumion N<sup>+</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl-phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen-phenyl, beispielsweise Benzyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel

10

$-\text{[CH(R}^{80}\text{)-CH(R}^{80}\text{)-O]}_k\text{-H}$  sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste  $\text{R}^{80}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder, sofern  $k > 1$  ist, eine Kombination davon bedeuten;  
 und worin als  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ , und/oder  $\text{R}^{12}$  ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl,  
 5 Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;  
 oder wobei die Substituenten  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können,  
 10 z.B. vom Pyrrolidon-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Typ;  
 oder wobei die Substituenten  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ , und  $\text{R}^{11}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und  
 15 an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können, z.B. vom Pyrrol-, Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ;  
 oder worin  $\text{E}^+$  ein Ammoniumion der Formel (Ic) definiert,



20

worin

$\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$  und  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel  $-\text{[CH(R}^{80}\text{)-CH(R}^{80}\text{)O]}_k\text{-H}$  bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste  $\text{R}^{80}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder, sofern  $k > 1$  ist, eine Kombination davon bedeuten;

25

q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;

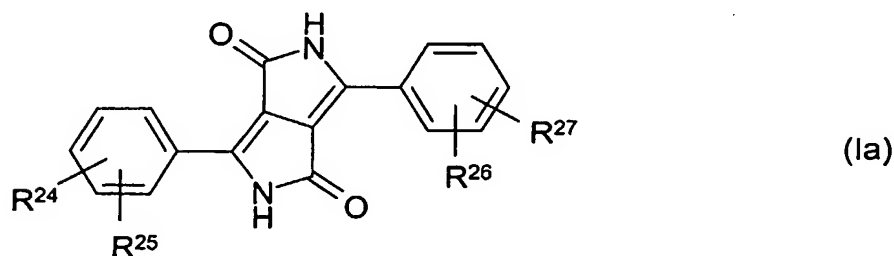
p eine Zahl von 1 bis 5, wobei  $p \leq q+1$  ist;

T einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest bedeutet; oder worin T, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylresten sein kann;

- 5 Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl-Reste bedeuten, die linear oder verzweigt und unsubstituiert oder durch Halogen, Hydroxy, Hydroxycarbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sind, wobei der Alkenylrest ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, mit der Maßgabe, dass Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup>  
10 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten;

und

Q ein Rest einer Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia) ist,



15 worin R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> und R<sup>27</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wie beispielweise Methoxy, oder Cyano bedeuten.

20

Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s oder t gleich 0,2 bis 3,0 und n gleich 0 bis 0,5, insbesondere Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s oder t gleich 0,5 bis 2,5 und n gleich 0 bis 0,2.

- 25 Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I),  
worin

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten,  
R<sup>24</sup> und R<sup>26</sup> jeweils Wasserstoff, und  
R<sup>25</sup> und R<sup>27</sup> Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor oder Cyano bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren lassen sich nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellen.

5 Unter Basispigment werden Diketopyrrolopyrrolpigmente oder Mischungen von Pigmenten, die mindestens ein Diketopyrrolopyrrolpigment enthalten, verstanden, die auch als übliche Pigmentzubereitungen vorliegen können.

Von besonderem Interesse sind Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formel (V) als Basispigmente, worin

10  $R^{21}$  und  $R^{23}$  jeweils Wasserstoff und  $R^{20}$  und  $R^{22}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor, Cyano oder Phenyl bedeuten.

Bevorzugte Diketopyrrolopyrrolpigmente, die als Basispigmente eingesetzt werden können, sind beispielsweise C.I. Pigment Orange 71, 73, 81 und C.I. Pigment Red  
15 254, 255, 264, 270, 272.

Wenn das Basispigment neben dem Diketopyrrolopyrrolpigment andere Pigmente enthält, so können diese anderen Pigmente die im Colour Index International Fourth Edition Online angeführten sein.

20

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können neben dem a) Basispigment und dem b) Pigmentdispergator noch c) Hilfsmittel enthalten, wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender,  
25 Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon.

Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen  
30 im wesentlichen aus

a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, mindestens eines Basispigments gemäß a),



- b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines, vorzugsweise 1 oder 2, Pigmentdispergators gemäß b),
- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,
- 5 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

10

- Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamid-polyglykoethersulfate,
- 15 Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche
- 20 Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.
- Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze,
- 25 Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.
- Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide,
- 30 Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern,

Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.

Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell  
5 nicht von organischen Pigmenten abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel  
entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der  
Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien,  
beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch  
Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es  
10 können polymere Substanzen sein, beispielsweise Polyolefine, Polyester,  
Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere  
daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer  
Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese  
polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-,  
15 Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen,  
Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen,  
und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert  
sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit  
funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten  
20 abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem  
Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse®, Avecia;  
Disperbyk®, Byk-Chemie, Efka®, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend  
einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige  
andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise  
25 Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen,  
Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren,  
Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch  
ungesättigten Carbonsäuren und -estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch  
ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte  
30 auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere,  
Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere,  
Dispergiermittel mit kammartiger Struktur aus Polyestern und Acrylpolymeren,  
Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether,

oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

- 5 Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren,
- 10 Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder Thioethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder
- 15 Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

20

Die erfindungsgemäß erzielbare Verbesserung des Verzugs beruht vermutlich auf einer Modifizierung der Oberflächenstruktur der Basispigmente mit dem Pigmentdispergator. So sind in einer Reihe von Fällen die Wirksamkeit des Pigmentdispergators und die Qualität der damit erzeugten Pigmentzubereitungen

25 abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe des Pigmentdispergators im Herstellungsprozess des Basispigments. Werden mehr als ein Pigmentdispergator eingesetzt, so können sie gleichzeitig oder zu verschiedenen Zeitpunkten zugegeben werden oder können vor der Zugabe gemischt werden.

- 30 Die Wirksamkeit des Pigmentdispergators kann auch von seiner Teilchengröße und Teilchenform sowie vom Umfang der belegbaren Pigmentoberfläche abhängen. Es kann vorteilhaft sein, den Pigmentdispergator erst im in Aussicht genommenen Anwendungsmedium dem Basispigment zuzufügen. Die jeweilige

optimale Konzentration des Pigmentdispergators muss durch orientierende Vorversuche ermittelt werden, da die Verbesserung der Eigenschaften der Basispigmente nicht immer linear mit der Pigmentdispergatormenge einhergeht.

- 5 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können Mischungen von einem oder mehreren, vorzugsweise 1, 2 oder 3, Basispigmenten mit einem oder mehreren, vorzugsweise 1 oder 2, der Pigmentdispergatoren sein.

- Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer
- 10 erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die Pigmentdispergator(en) und das oder die Basispigment(e) miteinander mischt oder während ihres Herstellungsprozesses aufeinander einwirken lässt. Der Herstellungsprozess eines Diketopyrrolopyrrolpigments umfasst dessen Synthese, Feinverteilung und/oder Dispergierung, beispielsweise durch Mahlung,
- 15 Knetung oder Umfällen, gegebenenfalls Finish, sowie die Isolierung als Presskuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator vor, während oder nach einem der üblichen Verfahrensschritte wie beispielsweise der Synthese, Feinverteilungsprozess, Finish, Isolation, Trocknung oder Pulverisierung zugegeben werden. So kann beispielsweise eine
- 20 Zugabe bereits bei der Synthese zu feinen Teilchen führen. Selbstverständlich kann der Pigmentdispergator auch in Teilportionen zu unterschiedlichen Zeiten zugegeben werden.

- Die Zugabe des Pigmentdispergators im Rahmen eines Feinverteilungsprozesses
- 25 erfolgt beispielsweise vor oder während einer Salzknetung, vor oder während einer Trockenmahlung eines Rohpigments oder vor oder während einer Nassmahlung eines Rohpigments.

- Gleichfalls bewährt hat sich die Zugabe des Pigmentdispergators vor oder nach einem Finish des Basispigments in wässrigem oder wässrig-organischem Medium
- 30 bei beliebigen pH-Werten oder in organischem Medium.

Der Pigmentdispergator kann auch dem vorzugsweise wasserfeuchten Pigmentpresskuchen vor der Trocknung zugesetzt und eingearbeitet werden,

wobei der Pigmentdispergator selbst ebenfalls als Presskuchen vorliegen kann. Es ist weiterhin möglich, Trockenmischungen vom Pulver oder Granulat des Pigmentdispergators mit dem Pulver oder Granulat des Basispigments vorzunehmen, oder die Mischung bei einer Mahlung oder Pulverisierung des Basispigments und des Pigmentdispergators zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

- 5 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 10 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen  
15 Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

- 20 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

- 25 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zum Einfärben von teilkristallinen Kunststoffen. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der obenbeschriebenen, erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen in der Masse.

30

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „verzugsfrei“ einen im Vergleich zum unbehandelten Pigment deutlich herabgesetzten Verzug.

Unter teilkristallinen Kunststoffen werden solche verstanden, welche bei der Erstarrung kleine kristalline Kerne oder Aggregate bilden, manchmal auch nur in Gegenwart von Nukleierungsmitteln (zum Beispiel organischen Pigmenten).

Teilkristalline Kunststoffe sind im allgemeinen thermoplastische hochmolekulare organische Materialien mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) von  $10^4$  bis  $10^8$  g/mol, bevorzugt  $10^5$  bis  $10^7$  g/mol, und einem Kristallinitätsgrad ( $X_c$ ) von 10 bis 99,9%, bevorzugt von 40 bis 99%, besonders bevorzugt von 80 bis 99%. Bevorzugte teilkristalline Kunststoffe sind Homopolymere, Block- oder statistische Copolymere und Terpolymere von Ethylen, Propylen, Butylen, Styrol und/oder Divinylbenzol, insbesondere Polyolefine, wie Polyethylen (HDPE, MDPE, LDPE), Polypropylen, insbesondere Polyethylen hoher Dichte (HDPE), weiterhin auch Polystyrol, PVC, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polyamide, wie Nylon 6 und Nylon 66, und thermoplastische Ionomere.

Die teilkristallinen Kunststoffe können noch Additive in üblichen Mengen enthalten, wie z.B. Stabilisatoren, optische Aufheller, Füllmittel und Gleitmittel.

Bei der Einfärbung der teilkristallinen Kunststoffe wird die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffs, eingesetzt. Die Einfärbung selbst kann nach üblichen Methoden, wie z.B. durch Extrusion, erfolgen.

Die Prüfung der Verzugsbeeinflussung von Polyolefin durch die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung erfolgt an einem Spritzgussfertigteile in Form einer Platte. Nach der Alterung werden die Dimensionen der Platte (Länge, Breite) ausgemessen und so der Verzug ermittelt.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen besitzen ein verbessertes Ausblutverhalten laut DIN EN 20105-A03 und eine erhöhte Temperaturbeständigkeit gemäß DIN EN 12877 gegenüber in EP 952 183 beschriebenen Mischungen.

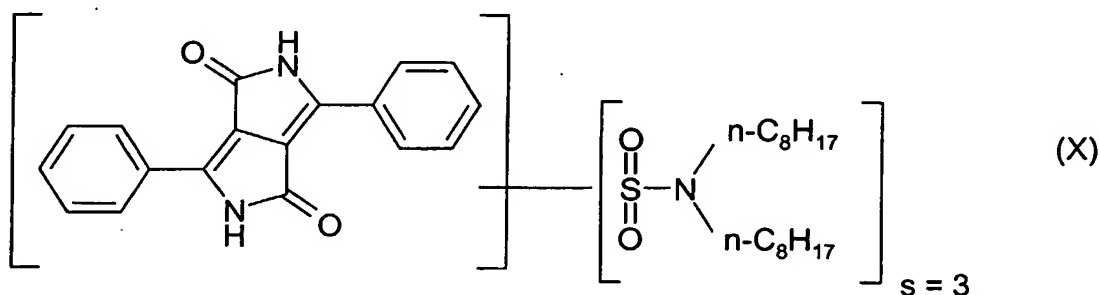


In den folgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben Gewichtsprocente, sofern nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

5

13,5 Teile P.R.254, hergestellt nach dem in EP 94 911 offenbarten Verfahren, werden in einer Mischung aus 150 Teilen Wasser und 150 Teilen tert.-Amylalkohol angerührt. Nach Zugabe von 1,5 Teilen Pigmentdispergator der Formel (X),



10

hergestellt gemäß Beispiel 4, wird mit Essigsäure auf pH 5 gestellt und 10 Stunden bei 85°C gerührt. Mit Wasserdampfdestillation wird der Amylalkohol entfernt, die Suspension wird filtriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen, bei 15 80°C getrocknet und gemahlen. Man erhält 13,6 Teile Pigmentzubereitung.

Mit der Pigmentzubereitung werden Polyethylen-Platten (600 g <sup>®</sup>Novolen und 0,6 g Pigmentzubereitung) pigmentiert und der Verzug bestimmt.

- 20 Methode: Schwindungs-Prüfung organischer Pigmente in Polyethylen im Spritzguss. Als Formplatte dient eine rechteckige Platte mit Filmanguss und den Maßen 60 mal 60 mm. Die Auswertung erfolgt durch Vermessen längs und quer zur Spritzrichtung. Es werden jeweils 10 Spritzlinge hergestellt und vermessen, wobei der jeweilige Durchschnittswert Anwendung findet. Als Nullprobe werden 10
- 25 Spritzlinge aus nichtpigmentiertem Kunststoff verwendet. Dabei ist es wichtig, dass dieses Material exakt die gleiche Aufbereitung erfährt wie das pigmentierte System.

Die mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung pigmentierten Polyethylen-Platten weisen einen deutlich niedrigeren Verzug auf als obiges P.R.254 ohne Pigmentdispergator.

5 Beispiel 2 (Vergleich)

Wenn das P.R.254, hergestellt nach dem in EP 94911 offenbarten Verfahren, mit dem Pigmentdispergator aus DE 19958181, hergestellt gemäß Beispiel 10a, behandelt wird, zeigt diese Pigmentzubereitung einen wesentlich stärkeren Verzug verglichen mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 1.

10

Beispiel 3 (Vergleich)

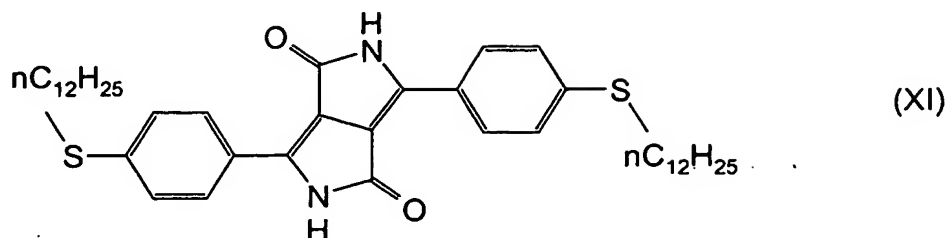
Das mit dem Pigmentdispergator aus EP 952183 additivierte P.R. 254 Chromophtal-Rot 2028 zeigt eine geringere Ausblutechtheit mit einem Wert von 4 laut DIN EN 20105-A03 verglichen mit der erfindungsgemäßen  
15 Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 1 mit einer Ausblutechtheit von 4-5.

Beispiel 4

50 Teile eines handelsüblichen P.R.255 werden in 500 Teile Chlorsulfonsäure eingetragen und 3 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C werden  
20 53,8 Teile Thionylchlorid zugetropft und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung auf ein Gemisch aus 400 Teilen Wasser und 800 Teile Eis geschüttet, die Suspension filtriert, der Presskuchen mit Eiswasser gewaschen und in 1000 Teilen Wasser angerührt. Es wird 3 Stunden unter Rückfluss gerührt, bei 60°C werden 300 Teile Salzsäure 33 %ig zugegeben,  
25 auf 15°C abgekühlt, filtriert und mit 10 %iger Salzsäure gewaschen. 69 Teile des Presskuchens werden in 700 Teile Toluol eingetragen und das Wasser wird abdestilliert. Bei 50°C werden 26,9 Teile Thionylchlorid in 30 Minuten zugetropft. Es wird 2 Stunden bei 55°C gerührt und das überschüssige Thionylchlorid unter Vakuum bei 50°C abdestilliert. Dann werden 83,8 Teile Dioctylamin zugegeben  
30 und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, mit Toluol, Ethanol und Wasser gewaschen und der Presskuchen bei 80°C getrocknet. Es werden 32,4 Teile Pigmentdispergator der Formel (X) erhalten.

## Beispiel 5

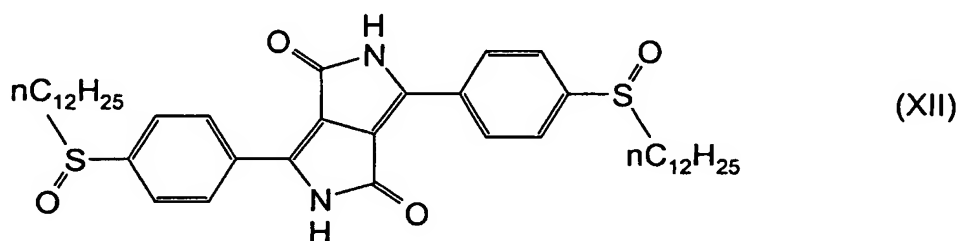
6,8 Teile DPP-Derivat der Formel (XI)



5

werden in 100 Teile Eisessig eingetragen und durch Zutropfen von 4,9 Teilen Wasserstoffperoxid 35 %ig bei 10°C oxidiert. Nach dem Zutropfen wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Mischung wird auf 120 Teile Eiswasser gegossen. Das Produkt wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

10 Es werden 5,9 Teile Pigmentdispersator der Formel (XII) erhalten.



## 15 Beispiel 6

95 Teile P.R.254 werden mit 5 Teilen Pigmentdispersator der Formel (XII), hergestellt gemäß Beispiel 5, vermischt. Es werden farbstarke Färbungen mit reinem Farbton in Polyethylen erhalten. Der Verzug der mit dieser Mischung pigmentierten Polyethylenplatten ist deutlich erniedrigt.

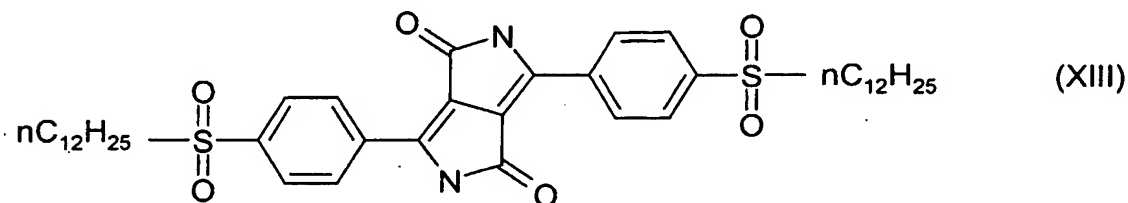
20

## Beispiel 7

3,46 Teile DPP-Derivat der Formel (XII) werden in 265 Teile Methylenchlorid eingetragen und auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung aus 2,73 Teilen

3-Chlorperbenzoesäure 70 %ig in 93 Teilen Methylenchlorid wird in 20 Minuten bei 0°C zugetropft. Dann wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird zweimal mit 10 %iger wässriger Natriumsulfidlösung gewaschen und das Methylenchlorid abdestilliert.

- 5 Es werden 1,8 Teile Pigmentdispergator der Formel (XIII) erhalten.



10 Beispiel 8

95 Teile P.R.254 werden mit 5 Teilen Pigmentdispergator, hergestellt gemäß Beispiel 7 vermischt. Es werden farbstarke Färbungen mit reinem Farbton in Polyethylen erhalten. Der Verzug der mit dieser Mischung pigmentierten Polyethylenplatten ist deutlich erniedrigt.

15

Beispiel 9a

40 Teile P.R.255 werden zu 160 Teilen 20 %igem Oleum gegeben und 15 min bei 5 bis 10°C gerührt. Nach Zutropfen von 120 Teilen Chlorsulfonsäure wird 6 Stunden bei 10°C gerührt. Die Mischung wird auf 1000 Teile Eiswasser gegossen, das Sulfochlorid wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet.

20

Beispiel 9b

Eine Mischung aus 50,5 Teilen eines 30 %igen wässrigen Presskuchens P.R.254, 7 Teilen Wasser, 42,5 Teilen tert.-Amylalkohol und 0,79 Teilen Sulfochlorid, hergestellt gemäß Beispiel 9a, wird nach Einstellen von pH 12 mit 33 %iger wässriger Natronlauge 30 min unter Rückfluss gerührt und das Sulfochlorid zur Sulfonsäure hydrolysiert. Dann werden 5,8 Teile einer 30 %igen wässrigen Lösung von Cetyltrimethylammoniumchlorid zugegeben und weitere 30 min unter Rückfluss gerührt. Nach Stellen von pH 4,5 mit Essigsäure wird nochmals 1

25

30

Stunde unter Rückfluss gerührt. Die Pigmentzubereitung aus P.R.254 und dem Pigmentdispergator, der unter die Formel (VII) fällt und aus dem Salz der deprotonierten Sulfonsäure des P.R.255 und dem eingesetzten Cetyltrimethylammonium besteht, wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

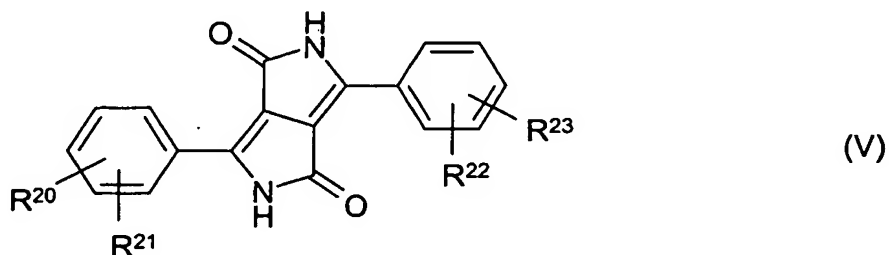
5

#### Beispiel 9c

Die mit der gemäß Beispiel 9b hergestellten Pigmentzubereitung gefärbten Polyethylenplatten zeigen einen deutlich erniedrigten Verzug.

## Patentansprüche:

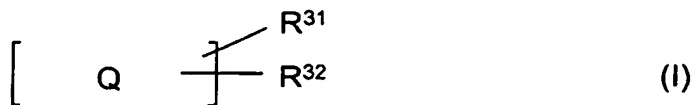
- 1) Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
- a) mindestens einem Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (V) als
- 5 Basispigment,



worin

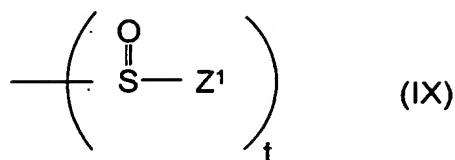
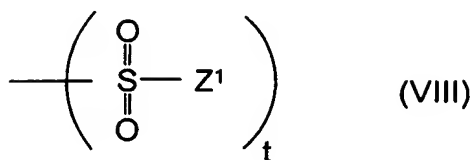
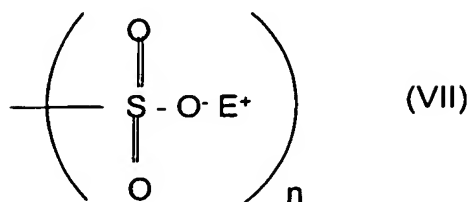
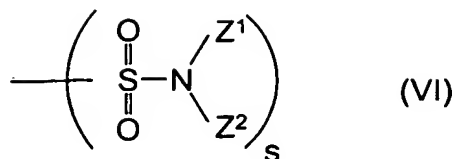
- 10  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Cyano oder Phenyl bedeuten;
- und

- b) mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (I),



worin

- 20  $R^{31}$  einen Rest der Formel (VI), (VIII) oder (IX) darstellt,
- $R^{32}$  einen Rest der Formel (VII) darstellt,
- s oder t eine Zahl von 0,1 bis 4,0 darstellen,



n eine Zahl von 0 bis 2 darstellt, mit der Maßgabe, dass n die Zahl 0 darstellt, wenn  $\text{R}^{31}$  einen Rest der Formel (VIII) oder (IX) darstellt,

5

$\text{E}^+$   $\text{H}^+$  oder das Äquivalent  $\text{M}^{m+}/m$  eines Metallkations  $\text{M}^{m+}$  aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist; ein Ammoniumion  $\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ , wobei die

10 Substituenten  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{30}$ -Cycloalkyl, Phenyl,  $(\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-Alkyl-phenyl,  $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-Alkylen-phenyl, oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel  $-\text{[CH}(\text{R}^{80})\text{-CH}(\text{R}^{80})\text{-O]}_k\text{-H}$  sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste  $\text{R}^{80}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

15  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder, sofern  $k > 1$  ist, eine Kombination davon bedeuten;

und worin als  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , und/oder  $R^{12}$  ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;

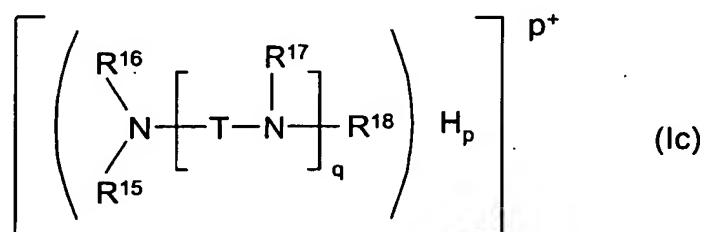
oder wobei die Substituenten  $R^9$  und  $R^{10}$  zusammen mit dem quartären

N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können;

oder wobei die Substituenten  $R^9$ ,  $R^{10}$ , und  $R^{11}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und

an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können;

oder worin  $E^+$  ein Ammoniumion der Formel (Ic) definiert,



worin

$R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel  $-[CH(R^{80})-CH(R^{80})O]_k-H$  bedeuten, in der  $k$  eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste  $R^{80}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder, sofern  $k > 1$  ist, eine Kombination davon bedeuten;

$q$  eine Zahl von 1 bis 10;

$p$  eine Zahl von 1 bis 5, wobei  $p \leq q+1$  ist;

$T$  einen verzweigten oder unverzweigten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest bedeutet; oder worin  $T$ , wenn  $q > 1$  ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenresten sein kann;

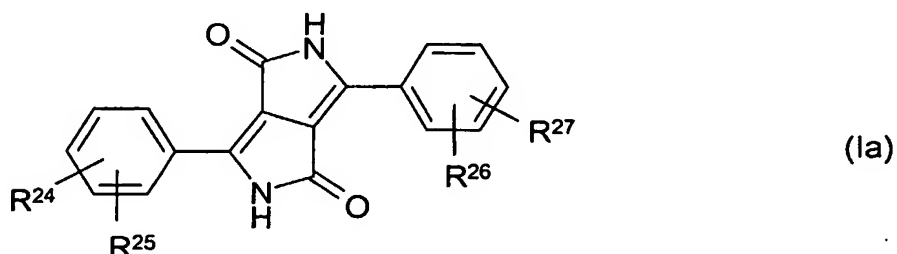
$Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl- oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste bedeuten, die linear oder verzweigt und unsubstituiert oder durch Halogen, Hydroxy, Hydroxycarbonyl oder



C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sind, wobei der Alkenylrest ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, mit der Maßgabe, dass Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten;

5 und

Q ein Rest einer Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia) ist,



10 worin R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> und R<sup>27</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy oder Cyano bedeuten.

2) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass s oder t gleich 0,2 bis 3,0 und n gleich 0 bis 0,5 sind.

15

3) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten, R<sup>24</sup> und R<sup>26</sup> jeweils Wasserstoff, und R<sup>25</sup> und R<sup>27</sup> Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor oder Cyano bedeuten.

20

4) Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Basispigment der Formel (V) R<sup>21</sup> und R<sup>23</sup> jeweils Wasserstoff, und R<sup>20</sup> und R<sup>22</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor, Cyano oder Phenyl bedeuten.

25

5) Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch

gekennzeichnet, dass das Basispigment C.I. Pigment Orange 71, 73, 81, C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 oder 272 ist.

- 6) Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
5 bestehend im wesentlichen aus
- a) 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Basispigments gemäß a),
  - b) 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines Pigmentdispergators gemäß b), und
  - c) 0 bis 25 Gew.-% an Hilfsmitteln,
- wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der  
10 Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.
- 7) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die Pigmentdispergator(en) und das oder die Basispigment(e) miteinander mischt  
15 oder während ihres Herstellungsprozesses, umfassend Synthese, Feinverteilung, Dispergierung, gegebenenfalls Finish, sowie die Isolierung als Presskuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver, aufeinander einwirken lässt.
- 8) Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der  
20 Ansprüche 1 bis 6 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.
- 9) Verwendung nach Anspruch 8 zum verzugsfreien Pigmentieren von  
25 teilkristallinen Kunststoffen in der Masse.
- 10) Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der teilkristalline Kunststoff ein Homopolymer, Block- oder statistisches Copolymer oder Terpolymer von Ethylen, Propylen, Butylen, Styrol und/oder Divinylbenzol ist.  
30
- 11) Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der teilkristalline Kunststoff ein Polyethylen, ein Polypropylen, Polystyrol, PVC, ein Polyester, ein Polyamid oder ein thermoplastisches Ionomer ist.

12) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der teilkristalline Kunststoff HDPE, MDPE, LDPE, Polyethylenterephthalat, Nylon 6 oder Nylon 66 ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07025

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B67/22 C09B57/00 C08K5/3415

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 42 14 868 A (CIBA GEIGY AG) 12 November 1992 (1992-11-12) cited in the application abstract; examples 3-13 ---	1-12
Y	EP 1 104 789 A (CLARIANT GMBH) 6 June 2001 (2001-06-06) abstract; examples & DE 199 58 181 A 7 June 2001 (2001-06-07) cited in the application ---	1-12
Y	EP 0 952 183 A (CIBA SC HOLDING AG) 27 October 1999 (1999-10-27) cited in the application the whole document ---	1-12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07025

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	DE 101 06 147 A (CLARIANT GMBH) 14 August 2002 (2002-08-14) abstract; example 1 ---	1-12
Y	WO 02 48269 A (BUGNON PHILIPPE ;CIBA SC HOLDING AG (CH)) 20 June 2002 (2002-06-20) abstract; examples 1,11 ---	1-12
Y	DE 40 37 556 A (CIBA GEIGY AG) 29 May 1991 (1991-05-29) abstract; examples ---	1-12
A	US 4 791 204 A (IQBAL ABUL ET AL) 13 December 1988 (1988-12-13) abstract; example 12 ---	1-12
A	EP 0 243 304 A (CIBA GEIGY AG) 28 October 1987 (1987-10-28) abstract; example 4 ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 145 (C-0823), 12 April 1991 (1991-04-12) & JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD), 5 February 1991 (1991-02-05) abstract -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07025

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4214868	A	12-11-1992	CH 685162 A5	13-04-1995
			CA 2068044 A1	08-11-1992
			DE 4214868 A1	12-11-1992
			FR 2676232 A1	13-11-1992
			GB 2255565 A ,B	11-11-1992
			IT 1255136 B	20-10-1995
			JP 3296587 B2	02-07-2002
			JP 5194873 A	03-08-1993
			KR 187516 B1	01-04-1999
			US 5271759 A	21-12-1993
EP 1104789	A	06-06-2001	DE 19958181 A1	07-06-2001
			CZ 20004460 A3	12-09-2001
			EP 1104789 A2	06-06-2001
			JP 2001214085 A	07-08-2001
			US 2003162976 A1	28-08-2003
			US 2003162977 A1	28-08-2003
			US 2001008912 A1	19-07-2001
EP 0952183	A	27-10-1999	AT 241627 T	15-06-2003
			AU 766047 B2	09-10-2003
			AU 2393699 A	04-11-1999
			AU 754087 B2	07-11-2002
			AU 3816399 A	08-11-1999
			CA 2321150 A1	28-10-1999
			CN 1236784 A	01-12-1999
			CN 1125069 B	22-10-2003
			CZ 9901405 A3	17-11-1999
			DE 69908345 D1	03-07-2003
			WO 9954332 A1	28-10-1999
			EP 0952183 A1	27-10-1999
			EP 1073659 A1	07-02-2001
			JP 11349844 A	21-12-1999
			JP 2002512247 T	23-04-2002
			SK 51899 A3	13-03-2000
			SK 15872000 A3	12-03-2001
			TW 499464 B	21-08-2002
			US 2002178516 A1	05-12-2002
			US 6576768 B1	10-06-2003
			US 6409956 B1	25-06-2002
			ZA 9902845 A	22-10-1999
			ZA 200004219 A	17-12-2001
DE 10106147	A	14-08-2002	DE 10106147 A1	14-08-2002
			WO 02064680 A1	22-08-2002
WO 0248269	A	20-06-2002	AU 3575302 A	24-06-2002
			WO 0248269 A1	20-06-2002
			EP 1341854 A1	10-09-2003
DE 4037556	A	29-05-1991	DE 4037556 A1	29-05-1991
			FR 2655051 A1	31-05-1991
			GB 2238550 A ,B	05-06-1991
			IT 1243398 B	10-06-1994
			JP 2931087 B2	09-08-1999
			JP 3181569 A	07-08-1991
US 4791204	A	13-12-1988	CA 1289964 C	01-10-1991

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07025

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4791204	A		DE 3681261 D1	10-10-1991
			EP 0224445 A2	03-06-1987
			JP 2572555 B2	16-01-1997
			JP 7173406 A	11-07-1995
			JP 2551565 B2	06-11-1996
			JP 62149759 A	03-07-1987
			US 4914211 A	03-04-1990
<hr/>				
EP 0243304	A	28-10-1987	CA 1309207 C	20-10-1992
			DE 3786038 D1	08-07-1993
			DE 3786038 T2	14-10-1993
			EP 0243304 A2	28-10-1987
			JP 2109926 C	21-11-1996
			JP 8016200 B	21-02-1996
			JP 62295966 A	23-12-1987
			KR 9004701 B1	02-07-1990
			US 4844742 A	04-07-1989
<hr/>				
JP 03026767	A	05-02-1991	JP 2584515 B2	26-02-1997
<hr/>				

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B67/22 C09B57/00 C08K5/3415

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 14 868 A (CIBA GEIGY AG) 12. November 1992 (1992-11-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Beispiele 3-13 ---	1-12
Y	EP 1 104 789 A (CLARIANT GMBH) 6. Juni 2001 (2001-06-06) Zusammenfassung; Beispiele & DE 199 58 181 A 7. Juni 2001 (2001-06-07) in der Anmeldung erwähnt ---	1-12
Y	EP 0 952 183 A (CIBA SC HOLDING AG) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-12
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,Y	DE 101 06 147 A (CLARIANT GMBH) 14. August 2002 (2002-08-14) Zusammenfassung; Beispiel 1 ---	1-12
Y	WO 02 48269 A (BUGNON PHILIPPE ;CIBA SC HOLDING AG (CH)) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Zusammenfassung; Beispiele 1,11 ---	1-12
Y	DE 40 37 556 A (CIBA GEIGY AG) 29. Mai 1991 (1991-05-29) Zusammenfassung; Beispiele ---	1-12
A	US 4 791 204 A (IQBAL ABUL ET AL) 13. Dezember 1988 (1988-12-13) Zusammenfassung; Beispiel 12 ---	1-12
A	EP 0 243 304 A (CIBA GEIGY AG) 28. Oktober 1987 (1987-10-28) Zusammenfassung; Beispiel 4 ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 145 (C-0823), 12. April 1991 (1991-04-12) & JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD), 5. Februar 1991 (1991-02-05) Zusammenfassung -----	1-12

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Kon. Aktenzeichen

PCT/EP 03/07025

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4214868	A	12-11-1992	CH	685162 A5	13-04-1995
			CA	2068044 A1	08-11-1992
			DE	4214868 A1	12-11-1992
			FR	2676232 A1	13-11-1992
			GB	2255565 A ,B	11-11-1992
			IT	1255136 B	20-10-1995
			JP	3296587 B2	02-07-2002
			JP	5194873 A	03-08-1993
			KR	187516 B1	01-04-1999
			US	5271759 A	21-12-1993
EP 1104789	A	06-06-2001	DE	19958181 A1	07-06-2001
			CZ	20004460 A3	12-09-2001
			EP	1104789 A2	06-06-2001
			JP	2001214085 A	07-08-2001
			US	2003162976 A1	28-08-2003
			US	2003162977 A1	28-08-2003
			US	2001008912 A1	19-07-2001
EP 0952183	A	27-10-1999	AT	241627 T	15-06-2003
			AU	766047 B2	09-10-2003
			AU	2393699 A	04-11-1999
			AU	754087 B2	07-11-2002
			AU	3816399 A	08-11-1999
			CA	2321150 A1	28-10-1999
			CN	1236784 A	01-12-1999
			CN	1125069 B	22-10-2003
			CZ	9901405 A3	17-11-1999
			DE	69908345 D1	03-07-2003
			WO	9954332 A1	28-10-1999
			EP	0952183 A1	27-10-1999
			EP	1073659 A1	07-02-2001
			JP	11349844 A	21-12-1999
			JP	2002512247 T	23-04-2002
			SK	51899 A3	13-03-2000
			SK	15872000 A3	12-03-2001
			TW	499464 B	21-08-2002
			US	2002178516 A1	05-12-2002
			US	6576768 B1	10-06-2003
			US	6409956 B1	25-06-2002
			ZA	9902845 A	22-10-1999
			ZA	200004219 A	17-12-2001
DE 10106147	A	14-08-2002	DE	10106147 A1	14-08-2002
			WO	02064680 A1	22-08-2002
WO 0248269	A	20-06-2002	AU	3575302 A	24-06-2002
			WO	0248269 A1	20-06-2002
			EP	1341854 A1	10-09-2003
DE 4037556	A	29-05-1991	DE	4037556 A1	29-05-1991
			FR	2655051 A1	31-05-1991
			GB	2238550 A ,B	05-06-1991
			IT	1243398 B	10-06-1994
			JP	2931087 B2	09-08-1999
			JP	3181569 A	07-08-1991
US 4791204	A	13-12-1988	CA	1289964 C	01-10-1991

# INTERNATIONALER RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Informations Aktenzeichen

PCT/EP 03/07025

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4791204 A		DE 3681261 D1	10-10-1991
		EP 0224445 A2	03-06-1987
		JP 2572555 B2	16-01-1997
		JP 7173406 A	11-07-1995
		JP 2551565 B2	06-11-1996
		JP 62149759 A	03-07-1987
		US 4914211 A	03-04-1990
EP 0243304 A	28-10-1987	CA 1309207 C	20-10-1992
		DE 3786038 D1	08-07-1993
		DE 3786038 T2	14-10-1993
		EP 0243304 A2	28-10-1987
		JP 2109926 C	21-11-1996
		JP 8016200 B	21-02-1996
		JP 62295966 A	23-12-1987
		KR 9004701 B1	02-07-1990
		US 4844742 A	04-07-1989
JP 03026767 A	05-02-1991	JP 2584515 B2	26-02-1997